

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-194394

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月2日

G 21 F 1/08
1/10

6656-2G
6656-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 中性子遮蔽材

⑯ 特 願 昭59-48136

⑰ 出 願 昭59(1984)3月15日

⑱ 発 明 者	友 重 徹	市原市有秋台東3丁目2番5号
⑱ 発 明 者	藤 井 康 正	市原市桜台2丁目33番地2号
⑱ 発 明 者	荷 福 正 隆	東京都練馬区豊玉南1丁目15番18号
⑲ 出 願 人	三井石油化学工業株式会社	東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
⑳ 代 理 人	弁理士 山 口 和	

明 細 書

1 発明の名称
中性子遮蔽材

2 特許請求の範囲

- (1) エポキシ樹脂30～80重量％、ポリエチレン5～50重量％、無機珪素化合物1～50重量％を含む混合物を硬化してなる中性子遮蔽材
- (2) アミン系硬化剤により硬化することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の中性子遮蔽材

3 発明の詳細な説明

本発明は中性子遮蔽材に関する。

近年原子力産業の発展に伴い、各種の原子力施設、例えば核燃料取り扱い施設や放射線取り扱い施設における放射線遮蔽は、人体が受ける放射線の量を強力低減化し、また各種原子力施設の構造物や機器材料を放射線による損傷から守る意味でこの業界では重要な課題となつている。

現在放射線、ことに中性子の遮蔽材としては水、コンクリートが用いられている。しかしこれらの遮蔽材は軽量とはいえず、原子力船のごとく重量や容積が限られた原子力施設の中での遮蔽材料としては不適である。そこでこの問題を解決するため、軽量の中性子遮蔽材が開発されている。例えば軽量でしかも水素原子を多く含んでおり、中性子の減速剤としての効果が大きいパラフィンやポリエチレンに、低速及び熱中性子に対して大きな吸収断面積を有することが知られている珪素化合物を配合した珪素含有ポリエチレン、珪素含有パラフィン、珪素含有ポリメタクリル酸メチルなどが提案されている。

しかし、これらの中性子遮蔽材料は軽量で中性子遮蔽効果も良好であるが、放射線(例えばγ線)による照射損傷を受けやすく、また耐熱性、接着性も十分でないという欠点を有している。

また耐熱性を改良するために不飽和ポリエステル樹脂に珪素化合物を配合した中性子遮蔽材も提案されているが、この遮蔽材も強度(耐圧縮脆さ

)、接着性の点で満足すべきものではない。

一方、原子炉施設、使用済核燃料貯蔵施設、プルトニウム燃料加工施設などを今日の原子力施設においては、耐放射線性に優れ、誘導放射能の生成が少なく、かつ耐熱性強度、接着性の良好な中性子遮蔽材の開発が急務となつている。

例えば、使用済核燃料の貯蔵施設においては、使用済核燃料の貯蔵能力を増すために、燃料棒の挿入されているラックの廻りに取り付ける中性子遮蔽板は 10^{10} Rads程度の耐放射線性と 150°C 以上の耐熱性及びある程度の機械的強度が要求されている。

本発明者等は、これらの現状に鑑み、耐熱性と耐放射線性に優れ、かつ軽量で機械的強度を有する中性子遮蔽材を開発するため、鋭意検討した結果本発明を完成した。

すなわち本発明は、エポキシ樹脂30～80重量%、ポリエチレン5～50重量%、無機硼素化合物1～50重量%を含む混合物を硬化してなる中性子遮蔽材に関する。

シ樹脂：ポリグリシジルアミン系エポキシ樹脂、メチルエピクロ型エポキシ樹脂などがあげられる。これらのエポキシ樹脂のうちでは、1分子中に1.8～2.2のエポキシ基を有するエポキシ樹脂が好ましく、その種類としては、ビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールPなどのポリフェノール類化合物のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、ポリグリシジルアミン系エポキシ樹脂が好ましい。

また本発明の中性子遮蔽材には上記エポキシ樹脂に必要な応じ、反応性希釈剤、例えば1分子中に0.8個以上のエポキシ基を有する反応性希釈剤を添加、混合してもよい。

また本発明で使用するポリエチレンとは、ポリエチレンホモポリマーあるいはエチレンと10モル%以下の他の共重合モノマー、例えばプロピレン、ブテン等の α -オレフィン、アクリル酸、アクリル酸メチル、酢酸ビニル、塩化ビニルなどを共重合したエチレン共重合体であり、その密度は $0.90\sim0.98\text{g/cm}^3$ 、好ましくは $0.94\sim$

本発明で使用するエポキシ樹脂とは1分子中に1.8個以上のエポキシ基を有する化合物である。このようなエポキシ樹脂として具体的には、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールP、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどのポリフェノール類化合物のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、前記ポリフェノール類化合物の核水素化合物のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、フロログルシンなどの多価フェノール類のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、エチレングリコール、ブタンジオール、グリセロール、エリスリトール、ポリオキシアルキレングリコールなどの多価アルコール類のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビニルシクロヘキサジエンジオキシド、リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシドなどの脂環族系エポキシ樹脂、フタル酸、シクロヘキサジ-1,2-ジカルボン酸などのポリカルボン酸のエステル縮合物のポリグリシジルエステル系エポキ

0.998g/cm^3 、分子量700～400000、好ましくは2000～20000のものである。

これらのポリエチレンは高圧法、中圧法、低圧法のいずれによつて製造されたものでも良い。

また本発明では配合されるポリエチレンは粉末状のものが好ましく、その粒径が $500\mu\text{m}$ 以下、特に $10\sim200\mu\text{m}$ のものが好ましい。

また本発明において使用される無機硼素化合物としては炭化硼素、窒化硼素、無水硼酸、硼素酸、灰硼石、正硼酸及びメタホウ酸などが例示される。これらの無機硼素化合物の中では炭化硼素が特に好ましい。

またこれらの無機硼素化合物はその重量平均径が $0.5\sim500$ ミクロンの粉末状のものが好ましく、特に $3\sim300$ ミクロンのものが好ましい。また無機硼素化合物の密度は $1.5\sim2.6\text{g/cm}^3$ 、表面積は $1\sim30\text{m}^2/\text{g}$ のものが好適である。

本発明における中性子遮蔽材中の各成分の配合割合は、エポキシ樹脂、ポリエチレン及び無機硼

素化合物の合計量を100重量%としたとき、エポキシ樹脂が30～80重量%、好ましくは40～60重量%、ポリエチレンが5～50重量%、好ましくは20～40重量%、無機珪素化合物が1～50重量%、好ましくは3～30重量%である。

エポキシ樹脂が30重量%未満では、中性子遮蔽材の耐熱性が不足し、また80重量%以上では、耐熱性を維持しながら、水素含量を高くすることが難しく、その結果中性子の減速能力が低下するので、いずれも好ましくない。

またポリエチレンの配合量が5重量%未満では、全体の水素含量を高く保ちながら耐熱性を維持するのが難しく、50重量%以上では、耐熱性が低下するという欠点を有する。

また無機珪素化合物の混合量が1重量%未満では、中性子遮蔽効果が十分でなく、また50重量%以上では、圧縮破壊に対する強靱性が損なわれ、中性子減速効果が小さくなるため、好ましくない。

本発明の中性子遮蔽材組成物を製造するには、

アミンアダクト、ケイイミン、変性脂肪族系ポリアミン、ポリアミドアミン、芳香族系アミン、芳香族系変性アミン、芳香族系変性ポリアミン、第三級アミン系硬化剤、メルカプタン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、エチレン-無水マレイン酸共重合体などのように酸無水物基を有する共重合体、ノボラック型またはレゾール型のフェノール樹脂初期縮合物などのようにフェノール性水酸基を有する化合物、ヒドラジド化合物、尿素-イソシアネート誘導体、尿素アミン誘導体、ジシアンジアミド、メラミンなどの化合物をあげることができる。

この中では、常温硬化が可能であり、また大型の中性子遮蔽材が成形でき、また耐放射線性も改良できる等の理由で、特にアミン系硬化剤を使用することが好ましい。

成形品の形状としては角板状、シート状、円柱状、円筒状等の各種ブロックや射出成形による軸受、ローラー等の各種部品などが例示できる。

また本発明の中性子遮蔽材は液状の成形用材料または被覆材料としても用いることができる。

エポキシ樹脂、ポリエチレン粉末、無機珪素化合物及び必要に応じ、反応性希釈剤、各種添加剤を、通常常温～100℃の温度で、混合効率の良いブレンダー、ニーダー、ミキサー、押出機などで予備混合し、続いて硬化剤、更に必要に応じて硬化促進剤を加えて、混合、好ましくは真空混合した後、注形ないし成形される。注形ないし成形された材料は常温ないし加温して硬化を十分進めてから型から出し、成形材を得る。硬化剤が潜在性の場合には常温ないし安定温度以下で予備混合時に、これら硬化剤を必要に応じ硬化促進剤とともに添加し、混合、好ましくは真空混合した後、注形ないし成形してもよい。

本発明で使用する硬化剤としてはエポキシ樹脂の硬化剤として知られているあらゆる化合物を使用することができる。具体的には、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロピレンジアミン、ジエチルアミノプロピルアミンなどの鎖状脂肪族系ポリアミン、環状脂肪族系ポリアミン、脂肪族系ポリ

本発明の中性子遮蔽材はエポキシ樹脂、ポリエチレン、無機珪素化合物を特定割合で配合することにより、ポリエチレンと珪素化合物とからなる中性子遮蔽材よりも、耐熱性、特に高温時における強度（形状保持性）、熱変形温度及び接着性にすぐれ、又不飽和ポリエステル樹脂に珪素化合物とからなる中性子遮蔽材に対しても、耐圧縮強度、接着性にすぐれているので、工業上極めて優れた中性子遮蔽材である。

次に本発明を実施例により更に詳しく説明する。

実施例 1

ビスフェノール A ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂 (三井石油化学エポキシ樹脂製商品名エポミック R-140、エポキシ当量 190) 52.4 wt%、高密度ポリエチレン粉末 ($\bar{M}_w = 220000$ 、密度 0.952、平均粒径 200 μm) 32.0 wt%、イソホロンジアミン 12.6 wt%、酸化剛素 5.0 wt% よりなる配合組成物 2kg をプラネタリー式高粘度混合機 (容積 5 l) の中で 30 分間真空混合した後、内径 100 mm、高さ 300 mm のアルミニウム製金型に静かに注型し、約 20℃ の真空下に 1 日静置した。この場合の硬化中の最高発熱温度は 4 時間後、68℃ であった。1 日後硬化した硬化体を更に 120℃ のエアークーブン中に入れ、3 時間、後硬化した。得られた硬化物は気泡のない上下内部の硬度差のない均質なものであった。

このようにして得られた中性子遮蔽材の物性は表-1 に示す通りであった。

実施例 2

ビスフェノール A ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂 (三井石油化学エポキシ樹脂製商品名エポミック R-140、エポキシ当量 190) 32.9 wt%、ドデシルアルコールグリシジルエーテル (共栄社油脂 (製) エポライト M-1230、エポキシ当量 129 wt%、高密度ポリエチレン粉末 ($\bar{M}_w = 220000$ 、密度 0.952、平均粒径 200 μm) 31.3 wt%、イソホロンジアミン 10.7 wt%、酸化剛素 5.2 wt% よりなる配合組成物 2kg をプラネタリー式高粘度混合機 (容積 5 l) の中で 30 分間真空混合した後、内径 100 mm、高さ 300 mm のアルミニウム製金型に静かに注型し、約 20℃ の真空下に 1 日静置した。この場合の硬化中の最高発熱温度は 4 時間後、68℃ であった。1 日後硬化した硬化体を更に 120℃ のエアークーブン中に入れ、3 時間、後硬化した。得られた硬化物は気泡のない上下内部の硬度差のない均質なものであった。

このようにして得られた中性子遮蔽材の物性は

表-1 に示す通りであった。

表 - 1

中性子遮蔽材物性			実施例 1	実施例 2
H	含 量 (atoms/cm ³)		4.4×10^{22}	4.5×10^{22}
密	度 (g/cm ³)		1.10	1.06
圧縮降伏強	度 (Kg/cm ²)		600	450
圧縮初期弾	性率 (Kg/cm ²)		13000	10100
硬	度 [シヨア-D] 2/℃		84	73
耐熱性	硬 度 シヨア-D	120℃	73	27
		140℃	58	15
		160℃	55	10
	熱変形温度 (℃) [186 Kg]		127	56

出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 山 口 和